

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Брежнева Николая Юрьевича «СИСТЕМЫ Ga—S и In—Se: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ и T-x-ДИАГРАММЫ» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

**Актуальность работы** связана с развитием физико-химических основ направленного синтеза материалов со значимыми термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами для различных областей науки и техники. Основное внимание сконцентрировано на исследовании фаз, образующихся в системах  $A^{III} - B^{VI}$ , со структурами сфалерита и вюрцита и в которых высока доля (достигает 1/3) катионных вакансий.

**Цель работы** – определение структур, соответствующих известным и новым твердым соединениям в системах Ga – S и In – Se, определение областей стабильности этих соединений и T- x диаграмм. Решение этих задач необходимо для нахождения условий воспроизводимого синтеза сульфидов галлия и селенидов индия с определенными составами, структурами и, следовательно, свойствами. При этом основное внимание уделяется соединениям со стехиометрическими вакансиями.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Она изложена на 189 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 70 рисунков и библиографический список, содержащий 171 наименование литературных источников.

**Во введении** раскрыта актуальность исследования, сформулированы цель, задачи работы и защищаемые положения, отражены новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены данные об основных публикациях, апробации работы, структуре и объеме диссертации.

**В первой главе** анализируются литературные данные о соединениях, содержащих стехиометрические вакансии, их особых свойствах, а также сведения о диаграммах состояний систем Ga – S и In – Se. Отмечается несогласованность литературных данных о существовании и структуре соединения в этих системах, величине областей гомогенности и особенностях фазовых диаграмм. Отсутствует единое понимание проблемы полиморфизма, не выявлены особенности взаимодействия дефектов, обуславливающие зависимость структуры от состава. На основании анализа литературных источников определены задачи исследования.

**Во второй главе** описываются способы подготовки образцов и методы исследования: порошковый рентгеновский фазовый анализ (PXRD), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), дифракция электронов в выбранной локальной области (SAED), высокотемпературная рентгеновская порошковая дифракция синхротронного рентгеновского излучения (SR-PXD). Полученные результаты обрабатывались с помощью программ: PowderCell 2.4 – для рентгеновских данных и Gatan Microscopy Suite Software 2.1 – для электронной микроскопии. Использовались также термический (ДТА) и хроматотермографический



(ХТА). методы анализа, причём последний представляет собой статический вариант термического анализа и основан на сравнении снимков поверхностей исследуемых веществ, полученных при различных температурах. Новый вариант реализации ХТА, связан с анализом изображений поверхностей, получаемых при использовании лазера ( $\lambda = 635$  и  $532$  нм). В этой же части работы описан метод оптической тензиметрии (спектрофотометрии) с использованием вспомогательного компонента (ВК). Метод основан на анализе абсорбционных спектров пара ВК, равновесного с конденсируемыми фазами. Завершает главу 2 описание методики определения ширины запрещенной зоны полупроводников по спектрам диффузного отражения. Хотелось бы отметить современный и высокий уровень использованных методов диагностики.

**Третья глава** посвящена решению поставленных задач для системы

Ga – S. Показано, при температурах выше  $878$  °C вблизи стехиометрии  $Ga_2S_3$  существуют 4 родственные в структурном отношении дефектные модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga – S энантиотропными переходами. Доказано, что фаза  $\gamma$ - $Ga_{2+\delta}S_3$ , реализующаяся в температурном интервале  $878 - 922$  °C и содержащая 59,3 мол. % серы, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру. Установлено, что выше  $912$  °C и избытке галлия до  $\sim 1,0$  мол. % относительно состава  $Ga_2S_3$ , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита ( $\beta$ - $Ga_2S_3$ ,  $P6_3mc$ ), другая – производная от нее фаза со структурой более низкой симметрии ( $\alpha$ - $Ga_2S_3$ ,  $P6_1$ ). Ещё одна модификация имеет моноклинную структуру ( $\alpha'$ - $Ga_2S_3$ ,  $Cc$ ) и является производной от вюрцитоподобной  $\beta$ -фазы. Она стабильна от комнатной температуры до  $\sim 1006$  °C, а по составу соответствует формуле  $Ga_2S_3$ . **Заключительная часть главы 3** посвящена исследованию спектров диффузного отражения различных сульфидов галлия. Это позволило определить ширину запрещенной зоны выделенных сульфидов галлия: GaS (гексагональный),  $\alpha'$ -  $Ga_2S_3$ ,  $\alpha$ - $Ga_2S_3$  и  $\beta$ - $Ga_2S_3$  для прямо- и непрямозонных переходов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию системы In – Se. Построена Т-х-диаграмма системы In – Se, включающая две близко расположенные по составу фазы с температурами инконгруэнтного плавления  $639$  °C и  $659$  °C. Показано, что соединение  $\alpha$ - $In_6Se_7$  имеет моноклинную структуру ( $P2_1$ ), а  $\beta$ - $In_6Se_7$  – также моноклинную структуру, но с другой пространственной группой ( $P2_1m$ ). Для полиморфных модификаций  $In_2Se_3$  обнаружены следующие структуры, которые при возрастании температуры сменяют друг друга следующем порядке:  $\alpha$ - $3R$ - $In_2Se_3$  ( $R3m$ ), устойчива до  $200$  °C,  $\gamma$ - $In_2Se_3$  ( $P6_1$ ) - от  $200$  до  $650$  °C,  $\delta$ - $In_2Se_3$  ( $P6_3mc$ ) - от  $650$  до  $890$  °C. Изучено равновесие: пар (хлориды индия) – конденсированная(ые) фаза(ы) для сплавов состава 49,9% Se, 56,0 и 58,5% Se, что позволило подтвердить отсутствие промежуточных фаз  $In_5Se_7$  и  $In_3Se_4$ .

**В пятой главе** обсуждаются важнейшие результаты: те, которые логичны и ожидаемы, а также те, которые требуют дальнейших размышлений. Рассматривается модель Э. Парте, о взаимосвязи состава фаз и концентрации валентных электронов (VEC), приходящихся на один атом в структуре алмазоподобных соединений. В частности, становится логичным заметное смещение состава кубической фазы  $\gamma$ - $Ga_{2+\delta}S_3$  в сторону избыточного галлия.



### Научная новизна представленных в диссертации результатов.

1. В диапазоне температур 878 – 922 °С обнаружена новая высокотемпературная фаза  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  ( $\delta \sim 0,06$ ) с кубической сфалеритоподобной структурой и с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями.
2. Впервые установлено, что при температурах выше 912°С и избытке галлия до ~1,5 мол. % относительно состава  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  существуют две модификации: одна со структурой вюрцита ( $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_3mc$ ), другая – производная от нее фаза  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  ( $P6_1$ ). Впервые вюрцитоподобная ( $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ) и сфалеритоподобная ( $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ ) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения.
3. Существенно уточнена фазовая диаграмма системы Ga – S, в которой определены области существования трех высокотемпературных и одной низкотемпературной ( $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , Cc) модификаций сесквисульфидов галлия.
4. Сформулированы рекомендации для воспроизводимого синтеза дефектных сульфидов галлия с заданными структурами, составом и свойствами, что является важным вкладом в развитие физико-химических основ направленного синтеза неорганических соединений.
5. Для исследования системы In – Se, в которой затруднено достижение равновесных состояний, модернизированы спектрофотометрический и хроматотермографический методы исследования фазовых равновесий. С их помощью впервые доказано сосуществование двух близких по составу и структуре модификаций  $\text{In}_6\text{Se}_7$ : известной моноклинной фазы  $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$  ( $P2_1$ ) и другой полиморфной модификации  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$  ( $P2_1/m$ ). Кроме того, установлены температурные и концентрационные условия существования различных селенидов индия ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), часть из которых реализуется в структурах со стехиометрическими вакансиями, а также доказано отсутствие стабильных фаз с содержанием селена от 55,1 до 59,5 мол.% Se.
6. С помощью оптического тензиметрического исследования в присутствии вспомогательного компонента уточнена диаграмма состояния системы In – Se.

**Достоверность** научных положений и выводов, сформулированных в диссертации Н.Ю Брежнева, обеспечивается применением современных методов исследования, большим объёмом данных, согласованностью результатов, полученных разными методами, между собой и с литературными источниками. корректной математической обработкой экспериментальных данных;

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость работы определяется установлением соответствия между структурами твердых промежуточных фаз и местом этих фаз на диаграмме состояний исследуемых систем, а также значительным уточнением этих диаграмм. Новые подходы, примененные при развитии метода вспомогательного компонента (уточнение линии ликвидуса) и при развитии статического способа термического анализа (хроматотермографический способ с использованием лазерного излучения) должны найти свое применение при исследовании фазовых диаграмм других систем.



**Практическая значимость работы** состоит в определении условий, позволяющих воспроизводимо синтезировать «дефектные» твердые сульфиды галлия и селениды индия, которые могут быть перспективными при создании материалов для новой техники.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 5 статей, входящих в Перечень ВАК. Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на пяти Всероссийских и Международных конференциях. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами РФФИ №№ 18-33-00900 мол\_а и 20-33-90238 Аспиранты.

### **Замечания и предложения**

1. Необходимо более четко определить понятие «дефект». При высокой концентрации, дефектов, например, вакансий в сульфиде галлия  $Ga_2S_3$  и аналогичных ему халькогенидах  $A^{III}_2 B^{VI}_3$  они оказываются структурными элементами, как и атомы в узлах кристаллической решетки. Различие между «собственными» вакансиями (структурными элементами, их автор называет «стехиометрическими») и «дефектными» вакансиями, возникающими, например, при термическом разупорядочении, объясняет тот факт, что  $Ga_2S_3$  содержит много вакансий  $V^x_{Ga}$ , но в нем растворяется лишь небольшое количество избыточного галлия.
2. При обсуждении спектрофотометрического метода с вспомогательным компонентом (ВК) следовало бы подчеркнуть роль ВК в транспорте одного из компонентов системы.
3. Недостаточно четко объяснены причины трудностей достижения равновесных состояний в системе In – Se.
4. При анализе трехфазных равновесий в системе In – Se следовало бы пояснить, почему не учитывалось наличие в паре молекул селена, а также отсутствие информации о тройной системе In – Se – Cl.
5. В модели Э. Парте, о взаимосвязи состава фаз и концентрации валентных электронов (VEC) полезно было бы учесть изменение не только энтальпийной, но и энтропийной части изменения энергии Гиббса.

**Заключение.** Диссертационная работа Брежнева Николая Юрьевича актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы позволяют охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста в области неорганической химии. Выводы по диссертации логически обоснованы и соответствуют основным результатам исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация на примере сульфидов и селенидов галлия решает важную проблему развития физико-химических основ направленного синтеза материалов с заданными свойствами для различных областей науки и техники Она соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах 1-3,5: 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и

особо чистых веществ с заданными свойствами»; 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений»; 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием сделать вывод, что диссертационная работа Брежнева Николая Юрьевича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, полностью соответствует критериям п.п. 9-11, 13, 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О Порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а ее автор Брежнев Николай Юрьевич заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных

Доктор химических наук (специальность 02.00.01- неорганическая химия),  
профессор, Лауреат Государственной премии ,

Заслуженный профессор МГУ,

профессор кафедры неорганической химии

Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова

Зломанов Владимир Павлович

119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет,  
телефон: +7(495) 939-20-86, email: zlomanov1@mail.ru

28.08.2023 г.



Подпись В.П. Зломанова заверяю.....

Паланская В.В.